

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000290834

PUBLICATION DATE : 17-10-00

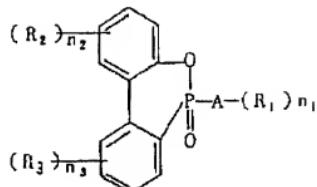
APPLICATION DATE : 07-04-99

APPLICATION NUMBER : 11100155

 X_1-A-X_2 $\text{SO}_3^-\text{P}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$

APPLICANT : TOYOB0 CO LTD;

INVENTOR : NISHIOKA KUNIO;

INT.CL. : D01F 6/84 A01N 25/34 A01N 57/22
A01N 57/36 A01N 61/00 A61L 2/16
C08G 63/692 C08L 67/00TITLE : POLYESTER-BASED FIBER
EXCELLENT IN FLAME RETARDANCY
AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY

I

II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester-based fiber made mainly of a polyester obtained by the copolymerization reaction of specific phosphorus-based compounds in specific amounts, excellent in flame retardancy, antibacterial activity and durability, and useful for textiles.

SOLUTION: This polyester-based fiber is made mainly of a polyester where at least two kinds of phosphorus-based compounds each having at least one ester-formable functional group are copolymerized to the main chain of the polyester. One kind of the phosphorus-based compounds is a phosphonium salt of a sulfonic acid group-containing aromatic dicarboxylic acid expressed by formula I (wherein, A is an aromatic group; X1 and X2 are each an ester-formable functional group; R1-R4 are each an alkyl and at least one of them is a 10-20C alkyl). The fiber contains 300-5,000 ppm phosphorus atom based on the weight of the fiber itself. One kind as the rest of the phosphorus-based compounds is preferably a compound of formula II [wherein, R1 is an ester-formable monovalent functional group; R2 and R3 are each a halogen, a 1-10C hydrocarbon, or the like; A is a bivalent- or trivalent organic residue; (n1) is 1 or 2; (n2) and (n3) are each 0-4].

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290834

(P2000-290834A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク*(参考)
D 0 1 F 6/84	3 0 5	D 0 1 F 6/84	3 0 5 B 4 C 0 5 8
	3 0 6		3 0 6 A 4 H 0 1 1
	3 0 7		3 0 7 Z 4 J 0 0 2
A 0 1 N 25/34		A 0 1 N 25/34	B 4 J 0 2 9
57/22		57/22	B 4 L 0 3 6
		審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 15 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-100155

(71)出願人 000003160

東洋紡織株式会社

(22)出願日 平成11年4月7日(1999.4.7)

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 大田 康雄

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
織株式会社総合研究所内

(72)発明者 岡 哲史

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
織株式会社総合研究所内

(72)発明者 西岡 国夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
織株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性および抗菌性に優れるポリエステル系繊維

(57)【要約】

【課題】 難燃性および抗菌性ともに極めて優れた特徴を有し、かつ高強力で着色がなく、両特性の耐久性に優れたポリエステル系繊維を提供する。

【解決手段】 リン化合物およびホスホニウム塩基を主鎖および/または側鎖に結合した高分子物質からなり、ホスホニウム塩と結合するアルキル基のうちの少なくとも1個が炭素数6~20であり、かつ繊維中のリン原子含有量が300~50000 ppmである難燃性および抗菌性に優れるポリエステル系繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル形成性官能基を有するリン系化合物の少なくとも2種が主鎖に共重合されたポリエステルを主成分とし、前記リン系化合物の一種が下記一般式(1)で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩であり、リン原子含有量が繊維重量に対して300～5000ppmであることを特徴とする難燃性および抗菌性に優れるポリエステル系繊維。

【化1】

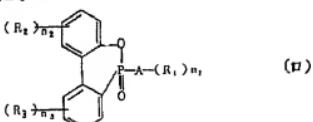


(式中、Aは芳香族基、X₁、X₂はエステル形成性官能基、R₁、R₂、R₃、R₄はアルキル基でそのうちの少なくとも1個は炭素数10～20のアルキル基)

【請求項2】 スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩の含有量がポリエステルの全ジカルボン酸成分に対して0.01～5モル%であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性および抗菌性に優れるポリエステル系繊維。

【請求項3】 前記リン系化合物の一種が下記の一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～2に記載の難燃性および抗菌性に優れるポリエステル系繊維。

【化2】



(式中、R₅は1価のエステル形成性官能基であり、R₆、R₇は同じかまたは異なる基であって、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、R₅より遅れば、R₆は2価もしくは3価の有機残基を表す。またn₁は1または2であり、n₂、n₃はそれぞれ0～4の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性および抗菌性に優れたポリエステル系繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維製品は衣料分野、寝装分野、インテリア分野、資材分野等広く用いられているが、各分野において難燃性・抗菌性・消臭性・染色性・遮光性などさまざまな機能が要求されており、さらに2種以上の機能を併せ持つ素材への要求があるなど、消費者のニーズは益々高度化している。特に機能性繊維製品に求められる複合性能の代表例として、近年の安全・衛生上の要請から繊維製品に抗菌性と難燃性の両方を付与したいといふ

ニーズが有る。しかしながら、両者の個々の特性を満足させる繊維は種々開発されているが、難燃性に優れ、かつ抗菌性も十分に効果を有する繊維、特に過酷な洗濯などの使用条件にも耐える高度の耐久性を兼ね備えた繊維を得ることは困難であった。

【0003】従来、抗菌剤は、工業用、農業用、食品関係の分野で多くのものが用いられているが、現在使用されている抗菌剤としてはキチン、キトサン等の天然品、酸化亜鉛超微粒、銀含有ゼオライト等の無機品及び種々の合成品が挙げられる。これらの天然品及び無機品は毒性の面で安全であることから最近注目を集めている。

【0004】他方、合成品は抗菌能より天然品、無機品よりも優れるのが一般的だが、抗菌性付与法として表面処理加工が採用されているため、抗菌剤が揮発・分離しやすく、その毒性のためにかえって敷散されがちである。これは抗菌剤が水や有機溶媒等に溶解しやすいためで、最近では不溶性で毒性を示さない固定化抗菌剤が開発されている。この改善法として以下の開示例がある。

【0005】特開昭54-86584号公報には、カルボキシル基やスルホン酸基等の酸性基とイオン結合している4級アソニミウム塩基を有する抗菌剤成分を含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料が記載されている。特開昭61-245378号公報には、アミジン基などの塩基性基や4級アソニミウム塩基を有する抗菌剤成分を含有したポリエステル共重合体からなる繊維が記載されている。また、特開昭57-204286号、63-609030号、62-114903号、特開平1-93596号、特開平2-240090号等の公報によれば種々の含窒素化合物と同様、ホスホニウム塩基化合物は細菌類に対して広い活性スペクトルを持った生物学的活性化学物質として知られている。

【0006】上記のホスホニウム塩を高分子物質に固定化し用途の拡大を試みた発明が開示されている。特開平4-266912号公報にはホスホニウム塩系ビニル重合体の抗菌剤について、特開平4-1814365号公報にはビニルベンジルホスホニウム塩系ビニル重合体の抗菌剤について開示されている。

【0007】さらには、特開平5-310820号公報には、酸性基およびこの酸性基とイオン結合したホスホニウム塩基を有する抗菌剤成分を含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料が記載されている。その実施例中でスルホイソフタル酸のホスホニウム塩を用いたポリエステルが開示されている。

【0008】そこで、特開平4-266912号公報、特開平4-1814365号公報、特開平5-310820号公報で開示された技術を観察検討し、ホスホニウム塩基含有ビニル重合体及び共重合ポリエステルを合成し、繊維やフィルム等の構造体を形成したり、またそれを構造形成体上に塗布し、それらの抗菌性を検討したが、抗菌活性は不十分であることが分かった。

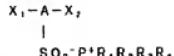
【0009】さらには、抗菌性を向上させる目的でトリノルマルチルドデシルホスホニウム塩基を50モル%以上ポリエステルに結合しようとしても、ポリマーの着色及びガラス転移点の低下による力学的性の低下等が顕著になるのみならず、充分な抗菌性が得られない問題が生じた。

【0010】また、繊維への抗菌性付与に関して、抗菌剤として銀イオンや銅イオンを繊維に結合させる方法が特開昭52-92000号公報等にて開示されている。さらに、繊維表面を化学的に改質し特定の金属を結合させる方法として、例えば繊維表面をヒドロキシアルミンで改質した後、銅やアルミニウム等の金属と化学結合させる方法が特開平3-213652号公報等で開示されている。

【0011】低分子の有機抗菌剤を繊維に付着させる方法において、抗菌剤として2, 4, 4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテルを用いることが特開昭69-144678号公報、特開昭59-230588号公報等で3, 4, 4'-トリクロロカルバニドを用いることが特開平1-266277号公報、特開平2-112474号公報で開示されている。

【0012】しかしながら、これらの方法のうち、金属を結合させる方法は、金属によっては金属固有の色が顕出し、繊維製品としての品質を損ね、また繊維製品の用途が限定される。また、低分子の有機抗菌剤を用いる方法は、抗菌剤が化学結合ではなく、物理的結合により保持されているため、刷毛、染色、洗濯等で脱落し、耐久性の点で満足できるものではない。

【0013】一方、ポリエステル系繊維に難燃性を付与する手法は古くから種々検討されており、ヘキサプロモベンゼンやデカブロモフェニルエーテル等の有機ハロゲン化合物と、難燃助剤として三酸化アンチモン等の無機化合物を併用する手法、高分子量ハログン化ビスフェノールA型フェノキシ樹脂と無機系難燃助剤を添加する方法(特公平4-14132号公報)や、臭素化エボキシ



(イ)

(式中、Aは芳香族基、X₁、X₂はエステル形成性官能基、R₁、R₂、R₃、R₄はアルキル基そのうちの少なくとも1個は炭素数10以上20以下のアルキル基)

また、2. スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩の含有量がポリエステルの全ジカルボン酸成分に対して0.01~5モル%であることを特徴とする前記1に記載の難燃性および抗菌性に優れるポリエ斯特系繊維である。

【0017】さらに、3. 前記リン系化合物の一種が下

樹脂を添加する方法(特公昭53-18068号公報)等が提案されている。さらに近年一般的な難燃性の手法としては、赤リン系化合物のような無機リン系化合物や磷酸エステルのような種々の有機リン化合物を添加あるいは共重合する手法が例えば、特公昭55-41610等に開示されており、難燃性の付与手段としてはポリエステルとの相溶性等の観点において総合系のリン系化合物が優れるという見知があった。これら難燃性に優れる繊維、特に主鎖に特定のリン系化合物を共重合する繊維の場合重合時にリン系化合物自身が会合あるいは凝集し、重合時の増粘により高重合度物が得られないという問題があり、従って高強度化を達成しようとする場合に力学強度が不満足な結果が得られた。さらに、この繊維に抗菌性を付与しようとする場合、例えば銀糸等の無機の薬剤を混合させると、強度低下がさらに著しくなり、抗菌性は付与されるものの繊維として満足のいく物品を得ることが困難であった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解消し、従来技術をはるかに凌駕した抗菌性と難燃性を同時に満足し、かつ両性能が優れた耐久性を有する難燃性および抗菌性に優れ、しかも力学特性も維持しているポリエ斯特系繊維を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、1. エステル形成性官能基を有するリン系化合物の少なくとも2種が主鎖に共重合されたポリエ斯特を主成分とし、前記リン系化合物の一種が下記一般式(イ)で表されるスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩であり、リン原子含有量が繊維重量に対して300~5000ppmであることを特徴とする難燃性および抗菌性に優れるポリエ斯特系繊維である。

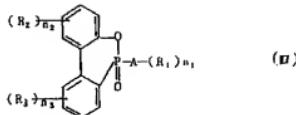
【0016】

【化3】

記の一般式(イ)で表される化合物であることを特徴とする前記1~2に記載の難燃性および抗菌性に優れるポリエ斯特系繊維。

【0018】

【化4】



(式中、 R_2 は1価のエステル形成性官能基であり、 R_3 、 R_4 は同じかまたは異なる基であって、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、Rより選ばれ、Bは2価もしくは3価の有機残基を表す。また n_1 は1または2、 n_2 、 n_3 はそれぞれ0～4の整数を表す。)

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は特定のエステル形成基を有するリン系化合物およびホスホニウム塩基を主鎖に結合した共重合ポリエステル系化合物を含有するポリエステル系繊維からなる。従って、両社のリン化合物は同時にポリエステルと共重合されてもよいし、別々の共重合品を例えば溶融状態で混合したりあるいは、原料チップ状で混合しても良い。両者の相溶性あるいは、後で述べる難燃性能への相乗効果によると両者2成分を直接共重合することが好ましいと想定するものではない。

【0020】本発明における繊維を形成するポリエステルは、共重合体単体であっても良く、他のポリエチレンテレフタレートのホモポリマーを代表的な例とするポリエステル系高分子や難燃成分を含有した高分子とのブレンドであっても良い。又、上記ホスホニウム塩化合物を共重合したポリエステル系化合物に特定のリン化合物を含有する成分を同時に共重合しても良く、また別々に共重合して選られた共重合体のブレンドであっても良い。

【0021】上記の極めて高度な抗菌性を有するホスホニウム塩基を有する化合物に対してリン系化合物、特に特定のホスホン酸誘導体からなる成分を有する共重合ポリエステル系成分をブレンドしないは上記ホスホニウム塩基成分と共に共重合することにより難燃性がそのホスホン酸誘導体を含有する成分単体に比べ、むしろ向上することを見出し、かつ得られる繊維の強度等も損ねることなく実用上十分な物性を有する繊維が得られることを見出したものである。前記の特定のリン化合物およびホスホニウム塩基の双方によって含有されるリン原子が繊維重量に対して30.0～50.000ppmであることが必要であり、好ましくはそのリン原子中のホスホニウム塩化合物由来のリンが1～10.000ppmであるとき、極めて優れた抗菌性ならびに難燃性に優れる繊維を提供することができる。

【0022】本発明において用いられる、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩は一般式()で表される。

【0023】

【化5】



(式中、Aは芳香族基、 X_1 、 X_2 はエステル形成性官能基、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアルキル基でそのうちの少なくとも1個は炭素数10～20のアルキル基)

【0024】この一般式において、高分子物質(A)の一例は、ジカルボン酸成分及びスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩の共重合量が0.01～1.0mole%である共重合ポリエステルである。繊維中のポリエステルの全てのエステル形成基に対しての共重合されたmole比が1.0mole%を超えると結晶性が悪くなり、繊維としての力学特性が劣るようになる。また、共重合量が0.01mole%より少ないと、充分な抗菌性を示さなくなってしまう。力学特性、抗菌性能のバランスからは、繊維中の全ジカルボン酸含有量に対しての共重合量は0.05～1.0mole%がより好ましい。

【0025】本発明における共重合ポリエステルにおいては、ホスホニウム塩と結合するアルキル基のうち少なくとも一個が炭素数6～20でなければならない。その理由は不明であるがアルキル基の炭素数が全て6未満であったり、20よりも大きい場合は、抗菌性能が殆ど発現しない。また、さらに驚くべき事にアルキル基のうちの少なくとも一個が炭素数6～20である場合、溶融重合におけるホスホニウム塩の凝聚が殆ど生じないことが、重合度の高いポリマーを容易に得ることができ、繊維としては、共重合化をおこなっているにも関わらず非常に高強力となることも見出した。さらに言えば力学特性、抗菌性能のバランスから、ホスホニウム塩と結合するアルキル基のうち少なくとも一個が炭素数10～18であることがより好ましい。

【0026】本発明における共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、複素環式ジカルボン酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、デラフェル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフトタレンジカルボン酸、4,4-ジカルボキシルベンゾフェノン、ビス(4-カルボキシルフェニル)エタン及び

それらの誘導体などがあり、酔環式ジカルボン酸はシクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸及びその誘導体などがあり、脂肪族ジカルボン酸としてはアシビン酸、セバシン酸、ドテカノン酸、エイコサンジオン酸、ダイマー酸及びそれらの誘導体などがあり、複素環式ジカルボン酸としてはビリジンカルボン酸及びその誘導体が挙げられる。

【0027】このようなジカルボン酸成分以外にp-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸類、トリメリット酸、ピロメリット酸及びその誘導体等の多官能酸を含むことも可能である。

【0028】グリコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコールボリテトラメチレングリコール等が挙げられる。このほか少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合等を含有する化合物を含んでいてもよい。

【0029】スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニウム塩としては、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチルデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチロクタデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-n-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-n-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-n-ブチルオクタデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸トリ-n-ブチルドデシルホスホニウム塩、等があげられ、抗菌活性の点ではスルホイソフタル酸トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ-n-ブチルドデシルホスホニウム塩が特に好ましい。

【0030】上記芳香族ジカルボン酸ホスホニウム塩は芳香族ジカルボン酸またはそのナトリウム塩、カリウム

塩、アンモニウム塩等に、トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウムプロマイド、トリ-n-ブチルテラデシルホスホニウムプロマイド、トリ-n-ブチルドデシルホスホニウムプロマイド等のホスホニウム塩を反応させることにより得られる。反応溶媒は特に限定しないが、水が最も好ましい。

【0031】本発明におけるポリエステルの製造法としては、芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させる、いわゆる直接重合法、芳香族ジカルボン酸のジメチルエステルとグリコールとをエステル交換反応させる、いわゆるエステル交換法など任意の製造法を適用することができる。上記金属イオン及びブリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、金属イオンは原料仕込み時に、リン酸類の添加は重合反応前に添加するのが好ましい。本発明の抗菌性材料を製造する方法は、特に限定されず高分子物質の製造方法、特性により任意の方法を採用できる。

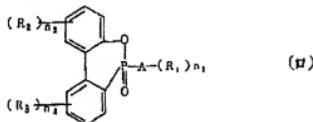
【0032】本発明の抗菌性材料には、さらなる抗菌活性の向上を目的として、他の有機系の抗菌剤、または銀/ゼオライト粒子、銀/リン酸ジルコニアム粒子、酸化亜鉛微粒子、光酸化触媒機能を有した酸化チタン微粒子等の無機系の抗菌剤を繊維の力学特性を損ねない範囲においては併用して添加することも可能である。また、用いるポリマー中には、必要に応じて、カーボンプラック、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、マイカ、金属微細粉、有機顕料、無機顕料、抗酸化剤、螢光増白剤、難燃剤、帯電防止剤、挽水剤、吸湿剤、吸水剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤など、通常用いられる添加剤を配合しても良い。

【0033】次に本発明における難燃性を付与するリン系化合物とは無機リン系化合物として、赤リン系化合物やポリリン酸アンモニウム等があり、有機リン化合物としてはリン酸メラミン、リン酸エステル類等がある。赤リン系化合物としては赤リンに樹脂をコートしたもの、アルミニウムとの複合化合物などが挙げられ、リン酸エステル類としてはホスフェート類、ホスホネート類、ホスフィネート類、ホスマイト類、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクタキルホスフェート、トリブチキシリルホスフェート、オクタキルジフェニルホスフェート、トリクリジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス・イソブリッフルフェニルホスフェート、ジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、ビス(1, 3-フェニレンジフェニル)ホスフェートなどが挙げられる。これらリン系化合物において特に、芳香族縮合系リン酸エステル類、例えば1, 3-[ビス(2, 6-ジメチルフェノキシ)ホスフィニルオキシ]ベンゼン、1, 4-[ビス(2, 6-ジメチルフェノキシ)ホスフィニルオキシ]ベンゼン

等であり、これらの中にも含まれるが、好ましいのは次式で表されるジオールもしくはそのエステル形成性の特定のホスホン酸等荷物からなる化合物であり、それらをポリエチレンの分子鎖に組み込むことにより安定化した優れた難燃性とその洗濯等に対する耐久性を保持することができる、かつ前述例における抗菌成分の共重合体と併用あるいはブレンドを可能とすることからコスト的にも非常に優れた実施様態を提供することができるが、もちろんこれに限定するものではなく、繊維中に含まれるリン化合物および前記のホスホニウム塩由来の構成原子の総量としての構成原子が繊維重量に対して、30～50000 ppmであることが必要である。30000 ppm未満では難燃性の効果が低く、50000 ppmを超えると系の力学特性が低下する。より好ましくは500～20000 ppmである。

[0034]

【化6】

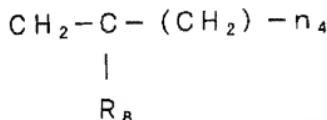


(式中、 R_6 は1価のエヌテル形成性官能基であり、 R_6 、 R_7 は同じかまたは異なる基であって、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基。 R_8 より選ばれ、Bは2価もしくは3価の有機残基を表す。また n_1 は1または2であり、 n_2 、 n_3 はそれぞれ0～4の整数を表す。)

【0035】本発明における難燃性に寄与するリン化合物

物は化6で一般的に表されるものであるが、式中R₆として具体的にはカルボキシル基、カルボキシル基の炭素原子が1～6のアルキルエステル、シクロアルキルエステル、アリールエステル、ヒドロキシル基、炭素原子数2～7のヒドロキシアルコキカルボニル基および(CO—O—CO—)で示される基などが挙げられる。またR₆、R₇としては塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキ基、シクロアルキル基、アリール基および上記したR₅の1価の基などが好ましいものとして挙げられる。一方、Bとして好ましいものはメチレン、エチレン、1、2-ブロビレン、1、3-ブロビレンなどの低級アルキレン基、1、3-フェニレン、1、4-フェニレンなどのアリーレン基、1、3-キシリレン、(-CH₂-Ph-)などの2価の基。^{*}

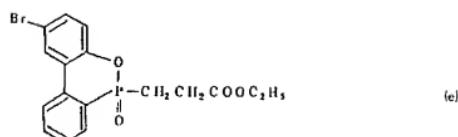
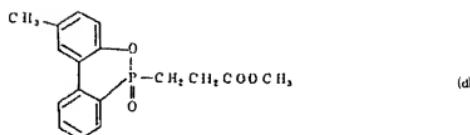
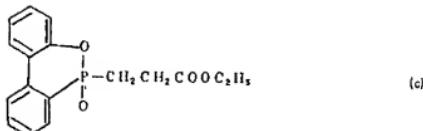
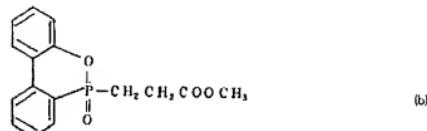
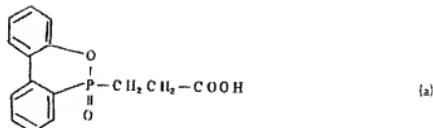
1471



(R_8 は水素原子またはメチル、エチルなどの低級アルキル基、 n_4 は0または1を表す。)で示される3価の基などが挙げられる。特に、一般式(1)で表されるリン系化合物として次に示される化合物(a)～(z)及び(α)、(β)が挙げられる。

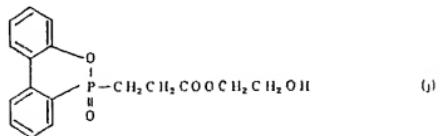
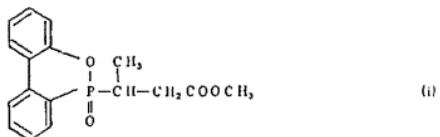
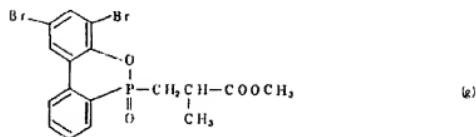
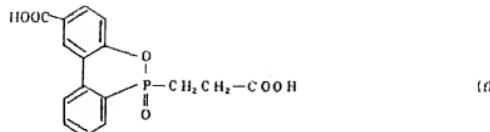
100371

【化8】



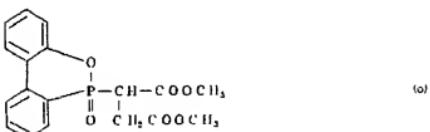
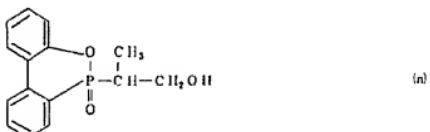
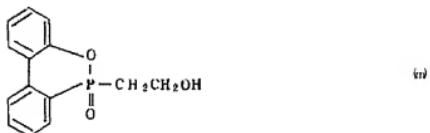
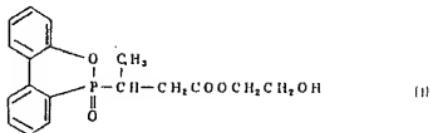
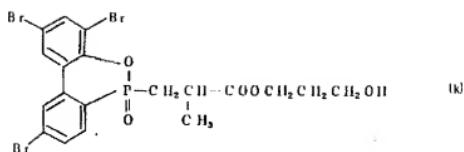
【0038】

【化9】



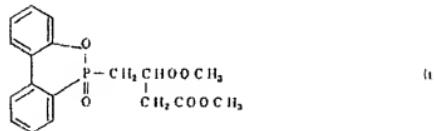
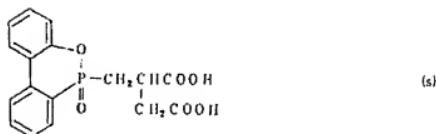
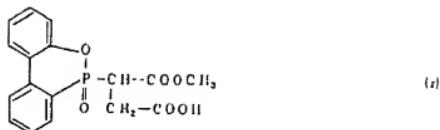
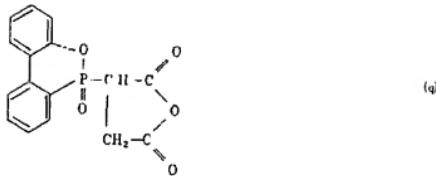
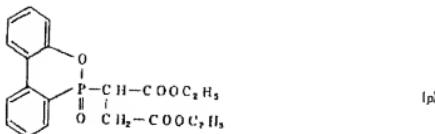
【0039】

【化10】



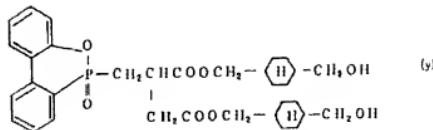
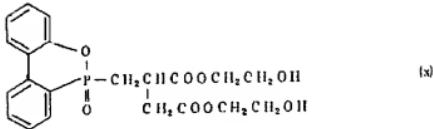
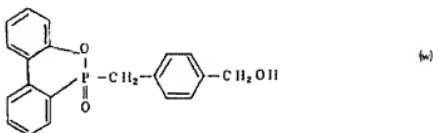
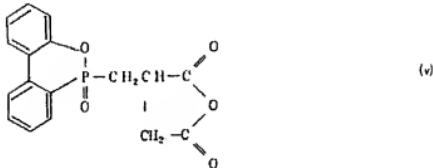
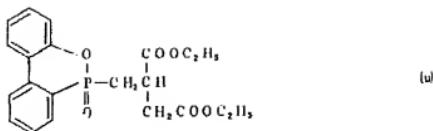
【0040】

【化11】



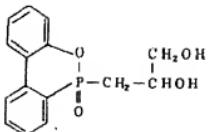
【0041】

【化12】

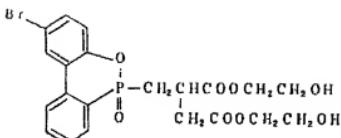


【0042】

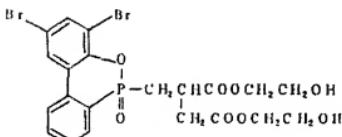
【化13】



(a)



(b)



(c)

【0043】本発明において推奨される難燃性を付与する手段における一般式()で示される化合物は、ジカルボン酸とジオール酸成分により共重合ポリエステル系高分子に重合することが可能であり、場合によっては前述のホスホニウム塩基由来成分同時に共重合することも可能である。従って、用いることのできるジカルボン酸成分およびジオール成分はとしては前述のホスホニウム塩基含有の共重合体ポリエステル系高分子を得る手法において記述した種々の化合物と同様であり、また従来のポリエステル系高分子を重合する基本的条件により容易に重合することが可能である。

【0044】本発明において難燃性的観点で、以下で述べるトリアジン系化合物および/またはその誘導体の併用が難燃性付与効果としては好ましいつまりここで言うトリアジン系化合物および/またはその誘導体とはメラミン、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、スルファミン酸ケアンジン等である。ポリエステル系高分子量体とのなじみ性や効果を考えると、メラミンとシアヌール酸の付加物であるメラミンシアヌレートが特に好ましい。更に好ましくは、粉末状のメラミンシアヌレートであり、走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影した粗粉末の像をイメージアナライザーで分析したときの、粗粉末の平均粒径が、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である。繊維の強度の観点や製品の安定性の観点からは平均粒径は $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0045】トリアジン基を有する化合物及び/又はその誘導体としての添加量としては、繊維重量部に対し、0.05%~1.0重量%が好ましい。特に0.1~5重量%が、繊維物性維持の面から好ましい。1.0重量%

を超えると系の力学特性が大きく低下し好ましくない。

【0046】本発明の難燃性または/および抗菌性にすぐれる高分子体は、おのおの別々に重合された場合は両者でブレンドされ、あるいは第3の高分子とともにブレンドされ、また同時に共重合された場合はそれを単独または、第2の他の高分子とブレンドされて紡糸用原料として供給される。ブレンドの際は紡糸に先立て溶融混練りを行い予め造粒した单一のポリマーとして供しても良いし、ポリマーチップの状態でブレンドして紡糸における溶融装置に直接供与してもその作用は変化しない。供された原料は、従来の溶融紡糸・延伸法により繊維とすることができる。溶融紡糸後の延伸方法は溶融紡糸により得られた未延伸糸を一旦巻き取った後、延伸工程を経て得糸を求める方法や、未延伸糸を巻き取らずに直接熱延伸する方法が採用される。また、多段階延伸方法、スチーム・ジェット延伸方法でも良く、さらに必要に応じて本発明の抗菌性材料の他に別の樹脂を複合して溶融紡糸する複合紡糸方法でも良い。

【0047】このようにして得られた繊維は、織物、縫物、不織布、スパンボンド、フェルト、合成紙の中間製品やさらには加工された衣服（外衣、作業服、下着、靴下、帽子等）、衣料用織物、産業用機器品、紐、テープ、ロープ、リボン、等に使用でき、繊維製品として生活用品、スポーツレジャー品、建築土木資材、農林漁業用資材、産業用資材、等種々の用途に利用される。必要な用途に合わせて、他の繊維との混紡や混纖、複合など要求される様態・必要複合繊維量を勘案して單一あるいは複合の繊維種を用いて紡績、複合、織、編などの工程により適切な繊維設計を行うことができる。

【0048】

【実施例】次に実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。以下に実施例および比較例で得られた繊維の物性の測定方法を示す。

【0049】(1) 抗菌性試験法

繊維製品機能評価協議会が制定した、繊維製品の定量的抗菌性試験法（統一試験法）マニュアルに準拠した。すなわち、滅菌した $1/20$ 濃度ニュートリエントプロスに下記試験菌を $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 個/ $m l$ 含有する試験菌懸濁液 $0.2 ml$ を $0.4 g$ の試料に均一に接種し、 $37^\circ C$ で 18 時間培養する。培養終了後、試験菌を洗い出された希釈液で混和平板寒天培地を作成し、 $37^\circ C$ で 24 ～ 48 時間培養することによって、接種した生菌数を測定する。抗菌性は下記式による静菌活性値で評価する。数値の高いものほど抗菌性に優れている。

【0050】 Φ 試験菌 黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538P)

肺炎かん菌 (*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352)

② 静菌活性値 $L o g B - L o g C$

但し、試験成立条件 ($L o g B - L o g A > 1.5$) を満たす。

A：未加工標準布の接種直後に回収した菌数の平均値

B：未加工標準布の 18 時間培養直後に回収した菌数の平均値

C：加工布の 18 時間培養直後に回収した菌数の平均値

【0051】(2) 洗濯、乾燥方法

(A)家庭洗濯：上記、繊維製品新機能評価協議会 (SEK) が制定している、SEKマーク製品の前処理 (洗濯) 方法マニュアルに準拠した。すなわち、JIS L 0217の洗い方 103 に規定する家庭電気洗濯機を使用し、 $40^\circ C$ の水 300 mlに対しJA FET標準洗剤を 40 ml溶解し洗濯液とし、この洗濯液に浴比が $1:30$ となるように試料を入れる。5分間洗濯、脱水、2分間濯き洗い、脱水、2分間濯き洗いの1サイクルを1回分の洗濯回数とし、10回の洗濯を行った。乾燥に際しては、タングラーを用いて $80^\circ C$ で 30 分間の乾燥を行った。

(B)高温洗濯：JA FET標準洗剤 (家庭洗濯機及びウォッシャー洗濯機用液体合成洗剤〈中性〉) を用い、厚生省令第13号に準ずる洗濯法により、 $80^\circ C$ 、 50 回の洗濯を行った。

【0052】(3) 難燃性の評価

得られた繊維をメリヤス編みとし、その $1 g$ を長さ 10 cmに丸めて径 $1.0 mm$ の針金コイル中に挿入して、 45° の角度に保持し、下端から添加し、火源を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰り返し、全試料を燃焼しきくするに要する点火回数を求め、5個の試料についての平均値を表したものである。

【0053】実施例1

(高分子A)：テレフタル酸ジメチルエステル 9.92 モル、5-アースルホイソフタル酸ジメチルエステルのトリ- n -ブチルデシルホスホニウム塩 0.075 モル、エチレングリコール 2.2 モル、共重合ポリエステル理論生成量に対して酢酸亜鉛を亜鉛 (Zn) として 200 ppm加え、 $140^\circ C$ から $220^\circ C$ まで昇温して生成するメタノールを系外に留去しながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、 $250^\circ C$ にて共重合ポリエステル理論量に対して酸化アンチモンをアンチモン (Sb) として 250 ppm、トリメチルホスフェートをP量として 80 ppm加え 15 分攪拌した。 $260^\circ C$ 、真空下で 30 分間重縮合反応を行い、極限粘度 $\eta = 0.65$ の共重合ポリエステル樹脂を得た。

(高分子B)：化合物 (X) で表されるリン系化合物を 1 モルおよびテレフタル酸ジメチルエステル 10 モル、エチレングリコール 2.1 モル、共重合ポリエステル理論生成量に対して酢酸亜鉛を亜鉛 (Zn) 高分子Aとほぼ同様の重合条件において重合を実施し、極限粘度 $\eta = 0.59$ の共重合ポリエステルを得た。

【0055】得られた高分子A 50 部と高分子B 100 部とをチップ状でブレンドしたものをスクリュー型溶解押出し装置にて $220^\circ C$ で溶融して、孔径 $0.3 mm$ の紡糸孔を 24 個備えた紡糸口金より吐出し、巻取り速度 $1300 m/min$ で紡糸した後、 2.5 倍に延伸し、 5.0 デニール/ 24 フィラメントの繊維を得た。得られた繊維のリン原子含有量は約 6600 ppmであった。又、計算上の全エチル基形成率に対するホスホニウム塩化合物の含有量は $0.5 mol\% 1$ となった。この繊維を筒編み・精鍛した後、上述の抗菌性および難燃性等の諸試験を行った。難燃性の試験を実施した。

【0056】実施例2

テレフタル酸ジメチルエステル 9.95 モル、5-アースルホイソフタル酸ジメチルエステルのトリ- n -ブチルデシルホスホニウム塩 0.05 モル、エチレングリコール 1.1 、 3.7 モル、さらに化合物 (X) で表されるリン系化合物 0.63 モルおよび、共重合ポリエステル理論生成量に対して酢酸亜鉛を亜鉛 (Zn) として 200 ppm加え、 $140^\circ C$ から $220^\circ C$ まで昇温して生成するメタノールを系外に留去しながらエステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、 $250^\circ C$ にて共重合ポリエステル理論量に対して酸化アンチモンをアンチモン (Sb) として 250 ppm、トリメチルホスフェートをP量として 80 ppm加え 15 分攪拌した。 $260^\circ C$ 、真空下で 30 分間重縮合反応を行い、極限粘度 $\eta = 0.65$ の共重合ポリエステル樹脂を得た。

【0057】得られた樹脂を用い、 $270^\circ C$ で溶融して、孔径 $0.3 mm$ の紡糸孔を 24 個備えた紡糸口金より吐出し、巻取り速度 $1300 m/min$ で紡糸した後、 2.8 倍に延伸し、 5.0 デニール/ 24 フィラメントの繊維を得た。得られた繊維のリン原子含有量は実施

例1に同じくほぼ6500 ppmであり、かつホスホニム塩化合物は0.5モル%であった。この繊維を簡易・精練した後、上述の抗菌性および難燃性等の諸試験を行った。

【0058】比較例1

本発明との比較のために、実施例1において、5-スルホイソフタル酸ジメチルエステルのトリー-ナーブチルドデシルホスホニウム塩0.075モルの代わりに、テレフタル酸ジメチルエステル同モルを追加して用い、溶融紡糸時の吐出温度を220°Cとする以外は、実施例1と同様の試験実験を行った。

【0059】比較例2

実施例1において化合物(X)で表される化合物1.0モルの変わりに、エチレンゴリコールを同モル追加し、溶融紡糸時の吐出温度を220°Cとする以外は、実施例

1と同様の試験実験を行った

【0060】実施例1、2および比較例1～2の結果を表1～3に示した。尚、未加工標準布の18時間培養直後に回収した菌数の平均値は、黄色ブドウ球菌の場合、 6.68×10^4 、肺炎かん菌では、 2.05×10^7 であった。実施例1、2ともに衣料用繊維としての十分の力学特性を有するとともに優れた防炎性および抗菌性およびその洗濯耐久性を示した。実施例2の方が、若干強度が高く、防炎性に優れる結果が得られた。比較例1は防炎性に関しては実施例より若干劣るもの優れた結果を得たが抗菌性は全く無かった。又、比較例2は逆に抗菌性には優れるものの、防炎性は示さなかった。

【0061】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
密度(g/cm ³)	4.8.5	4.9.2	50.1	48.3
強度(g/d)	4.3	4.5	4.8	4.9
彈性率(g/d)	100	95	112	108
破断伸度(%)	4.3	4.1	3.5	3.6
耐炎性	5.5	5.9	5.1	2.5

【0062】

【表2】
抗菌性試験結果(黄色ブドウ球菌-S. aureus ATCC 6538P-)

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
洗濯0回	 	 	 	
接種生菌数(個)/A	3.36×10^4	3.36×10^4	3.36×10^4	3.36×10^4
18時間後生菌数(個)/C	20以下	20以下	7.05×10^4	20以下
静菌活性値	5.52以上	5.52以上	-0.02	5.52以上
洗濯10回後	 	 	 	
接種生菌数(個)/A	3.36×10^4	3.36×10^4	3.36×10^4	3.36×10^4
18時間後生菌数(個)/C	20以下	20以下	5.11×10^4	25以下F
静菌活性値	5.52以上	5.52以上	0.12	5.52以上
洗濯50回後	 	 	 	
接種生菌数(個)/A	3.36×10^4	3.36×10^4	3.36×10^4	3.36×10^4
18時間後生菌数(個)/C	20以下	20以下	6.25×10^4	20以下
静菌活性値	5.52以上	5.52以上	0.03	5.52以上

【0063】

【表3】
抗菌性試験結果(肺炎かん菌-K. pneumoniae ATCC 4543-)

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
洗濯0回	 	 	 	
接種生菌数(個)/A	1.05×10^4	1.05×10^4	1.05×10^4	1.05×10^4
18時間後生菌数(個)/C	20以下	20以下	1.95×10^7	20以下
静菌活性値	6.01以上	6.01以上	0.02	6.01以上
洗濯10回後	 	 	 	
接種生菌数(個)/A	1.05×10^4	1.05×10^4	1.05×10^4	1.05×10^4
18時間後生菌数(個)/C	20以下	20以下	1.92×10^7	20以下F
静菌活性値	6.01以上	6.01以上	0.02	6.01以上
洗濯50回後	 	 	 	
接種生菌数(個)/A	1.05×10^4	1.05×10^4	1.05×10^4	1.05×10^4
18時間後生菌数(個)/C	20以下	20以下	1.94×10^7	20以下
静菌活性値	6.01以上	6.01以上	0.02	6.01以上

【0064】

【発明の効果】本発明は主として少なくとも2種類のエスチル形成性官能基を有するリン系化合物が共重合されたポリエスチルを主成分とし、そのリン系化合物の一つが特定のスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸のホスホニ

ウム塩であることを特徴とするポリエスチルから繊維を得ることにより、極めて優れた難燃特性と耐久性の優れた抗菌性を合わせ持ち、繊維製品として生活用品、スポーツレジャー品、建築土木資材、農林漁業用資材、産業用資材等、種々の用途に利用される。

フロントページの続き

(51) InL Cl.7	該別幅上号	F I	(参考)
A 0 1 N	57/36	A 0 1 N	Z
	61/00		D
A 6 1 L	2/16	A 6 1 L	Z
C 0 8 G	63/692	C 0 8 G	
C 0 8 L	67/00	C 0 8 L	

F ターム(参考) 4C058 AA03 BB07 JJ02 JJ21
 4H011 AA02 AA03 BB17 BB19 BC19
 DA10 DG16 DH04 DH20
 4J002 CF141 CF151 FD130 FD180
 GK01
 4J029 AA03 AB07 AC02 AE02 BA02
 BA03 BA04 BA05 BA08 BA10
 BD07A BF09 BF19 BF25
 BF26 BF27 CA02 CA06 CA09
 CB04A CB05A CB06A CB12A
 CC06A CD03 CE04 CH01
 CI02 CI05 DA14 DB14 DC05
 DC08 JC281 JC283
 4L035 BB31 BB91 EE08 EE11 EE14
 EE20 FF01 FF02 FF10 GG01
 HH110